

Mit Effektpigmenten pigmentierte, pulverförmige Beschichtungsstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, mit Effektpigmenten pigmentierte, pulverförmige Beschichtungsstoffe. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von mit Effektpigmenten pigmentierten, pulverförmigen Beschichtungsstoffen. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, mit Effektpigmenten pigmentierten, pulverförmigen Beschichtungsstoffe für die Herstellung farb- und/oder effektgebender Beschichtungen.

Die optischen Eigenschaften, wie Brillanz, Helligkeit und Farbflop, einer effektgebenden Beschichtung hängen von dem Grad der parallelen Ausrichtung der blättchenförmigen Effektpigmente in der gehärteten Beschichtung zu ihrer Oberfläche ab. Flüssige Beschichtungsstoffe werden so formuliert, dass sich die blättchenförmigen Effektpigmente beim Trocknen und Aushärten parallel zu Oberfläche der resultierenden Beschichtung ausrichten können. Bei pulverförmigen Beschichtungsstoffen, insbesondere Pulverlacken, ist dies nicht möglich, da die pulverförmigen Beschichtungsstoffe bei der Härtung, insbesondere der thermischen Härtung, kein so niedrig viskoses Stadium wie die flüssigen Beschichtungsstoffe durchlaufen. Pulverförmige Beschichtungsstoffe oder Pulverlacke bestehen bekanntermaßen aus angenähert kugelförmigen, dimensionsstabilen Partikeln oder Harzteilchen, die bei der Härtung, insbesondere bei der thermischen Härtung, zusammenschmelzen, aber nicht vollständig ineinander verfließen. Bei der Herstellung von effektgebenden Pulverlacken, insbesondere metalleffektgebenden, nach dem üblicherweise angewandten Bonding-Verfahren werden die blättchenförmigen Effektpigmente auf der Oberfläche der dimensionsstabilen Partikel oder

Harzteilchen gleichmäßig fixiert. Deshalb liegen die blättchenförmigen Effektpigmenten nach der Applikation der Pulverlacke statistisch in alle Richtungen ausgerichtet vor. Diese statistische Richtungsverteilung liegt dann auch in der hieraus hergestellten Beschichtung vor. Deshalb resultiert - wenn überhaupt – nur ein sehr geringer Grad der Ausrichtung der blättchenförmigen Effektpigmente parallel zur Oberfläche der Beschichtung. Aus diesem Grund haben die Beschichtungen, die aus mit Effektpigmenten pigmentierten Pulverlacken hergestellt worden sind, nicht die Brillanz, die Helligkeit und den Farbflop, wie die Beschichtungen, die aus mit den entsprechenden Effektpigmenten pigmentierten, flüssigen Beschichtungsstoffen hergestellt worden sind.

Pulverförmige Beschichtungsstoffe oder Pulverlacke haben gegenüber flüssigen, insbesondere organischen Lösemitteln enthaltenden, Beschichtungsstoffen den entscheidenden Vorteil, dass sie bei der Applikation und der Aushärtung keine flüchtigen organischen Verbindungen oder nur sehr geringer Mengen hiervon freisetzen. Außerdem kann das pulverförmige Overspray, das bei der Pulverlackierung anfällt, sehr leicht aufgefangen und wieder verwendet werden. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Einarbeitung von blättchenförmigen Effektpigmenten in Pulverlacke und damit den Grad der Ausrichtung der blättchenförmigen Effektpigmente parallel zur Oberfläche der Beschichtung zu verbessern.

So ist es aus der deutschen Patentanmeldung DE 100 18 581 A 1 bekannt, dass die Einarbeitung und die Ausrichtung von blättchenförmigen Aluminiumeffektpigmenten durch ihre Anteigung mit Niotensiden verbessert werden können.

Die deutsche Patentanmeldung DE 100 27 294 A 1 schlägt vor, die Einarbeitung und die Ausrichtung durch die Verwendung von

blättchenförmigen Aluminiumeffektpigmenten mit besonders breiter Korngrößenverteilung zu verbessern.

Nach der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1 kann die Ausrichtung parallel zur Oberfläche durch die Verwendung von Leafing-Aluminiumeffektpigmenten, die bekanntermaßen in niedrigviskosen, flüssigen Schichten aus Beschichtungsstoffen aufschwimmen, verbessert werden.

In der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 267 A 1 wird vorgeschlagen, die Einarbeitung und die Ausrichtung von blättchenförmigen Effektpigmenten durch ihre Einbettung in Oligomere oder Polymere, die einen Schmelzpunkt oder Schmelzbereich von mindestens 10 °C unterhalb des Schmelzpunkts oder des Schmelzbereichs der Bindemittel der Pulverlacke haben, zu verbessern. Ob die durch die Einbettung resultierenden Partikel blättchenförmig sind und ob sie die blättchenförmigen Effektpigmente in vollständiger oder nahezu vollständiger paralleler Ausrichtung zu ihrer Oberfläche enthalten, geht aus der DE 100 27 267 A 1 nicht hervor.

Aus den deutschen Patentanmeldungen DE 100 58 860 A 1 und DE 101 20 770 A 1 ist es bekannt, blättchenförmige Effektpigmente auf transparente, dimensionsstabile Partikel oder Pulverlacke zu applizieren, indem man Dispersionen von blättchenförmigen Effektpigmenten in Bindemittellösungen in Wirbelschichten der Partikel oder Pulverlacke einsprüht.

Die bekannten Maßnahmen führen alle zu einer deutlichen Verbesserung der Einarbeitung und der Ausrichtung von blättchenförmigen Effektpigmenten, sodass die betreffenden Beschichtungen bessere optischen Eigenschaften aufweisen und manchmal sogar die so genannte

Automobilqualität erreichen (vgl. hierzu auch das europäische Patent EP 0 352 298 B 1, Seite 15, Zeile 42, bis Seite 17, Zeile 40) und zur Überlackierung von Automobilen der Oberklasse geeignet sind. Dieses Qualitätsniveau wird aber nicht in allen Fällen sicher und reproduzierbar erreicht, sodass die Einarbeitung und die Ausrichtung von blättchenförmigen Effektpigmenten in pulverförmigen Beschichtungsstoffen oder Pulverlacken weiter verbessert werden müssen.

Aus den amerikanischen Patenten US 5,059,245 A 1 und US 5,171,363 A 1 ist es bekannt, blättchenförmige Interferenzpigmente, die einen besonders starken Farbflop zeigen (so genannte OVP, optically variable pigments), herzustellen, indem man die Interferenzschichten auf der Oberfläche einer Folie in der Reihenfolge, in der sie in den OVP vorliegen, erzeugt. Anschließend wird die Folie aufgelöst, wodurch eine Dispersion der OVP resultiert. Diese können in der Form der Dispersion in Tinten und flüssige Beschichtungsstoffe eingearbeitet werden. Zu Einarbeitung in pulverförmige Beschichtungsstoffe oder Pulverlacke sind sie nicht geeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, mit Effektpigmenten, insbesondere blättchenförmigen Effektpigmenten, pigmentierte, pulverförmige Beschichtungsstoffe, insbesondere Pulverlacke, zu finden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern sich leicht und sehr gut reproduzierbar herstellen lassen und Beschichtungen mit hervorragenden optischen Eigenschaften, insbesondere mit hoher Brillanz, hoher Helligkeit und besonders starkem Farbflop, liefern, in denen die Effektpigmente, insbesondere die blättchenförmigen Effektpigmente, einen besonders hohen Grad der Ausrichtung parallel zu Oberfläche der Beschichtungen aufweisen.

Demgemäß wurden die neuen pulverförmigen Beschichtungsstoffe, bestehend aus

- (A) blättchenförmigen Partikeln mit einem Verhältnis von laminarem Durchmesser D zur Schichtdicke d von $D : d = 100 : 1$ bis $10 : 1$, enthaltend mindestens ein blättchenförmiges Effektpigment in vollständiger oder nahezu vollständiger paralleler Ausrichtung zur Oberfläche der blättchenförmigen Partikel, und
- (B) von blättchenförmigen Effektpigmenten freien, transparenten, dimensionsstabilen, nicht blättchenförmigen Partikeln oder blättchenförmigen Partikeln mit einem Verhältnis von laminarem Durchmesser D zur Schichtdicke d von $D : d < 10 : 1$,

gefunden, die im Folgenden als »erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe« bezeichnet werden.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe gefunden, bei dem man

- (I) mindestens ein blättchenförmiges Effektpigment in der wässrigen und/oder organischen Lösung mindestens eines polymeren und/oder oligomeren Bindemittels dispergiert und
- (II) die resultierende Dispersion (I)
 - (II.1) mit Hilfe eines gerichteten Applikationsverfahrens, durch das eine Ausrichtung der Effektpigmente in eine bestimmte Vorzugsrichtung erzeugt wird, auf einen temporären Träger appliziert oder

- (II.2) mit Hilfe eines ungerichteten Applikationsverfahrens, durch das keine Ausrichtung der Effektpigmente in eine bestimmte Vorzugsrichtung erzeugt wird, auf eine auf dem temporären Träger befindliche, transparente, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren hergestellte Schicht appliziert und
- (III) die resultierende Schicht (II.1) oder (II.2) trocknet oder trocknet und härtet,
- (IV) die resultierende Schicht (III) für sich alleine oder in Verbindung mit der optisch transparenten Schicht in der Form von blättchenförmigen Teilen von dem temporären Träger ablöst,
- (V) die resultierenden blättchenförmigen Teile (IV) zerkleinert und klassiert, sodass die blättchenförmigen Partikel (A) resultieren, und
- (VI) die blättchenförmigen Partikel (A) mit den Partikeln (B) vermischt.

Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, dass sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe besonders einfach und sehr gut reproduzierbar herstellen ließen und erfindungsgemäße Beschichtungen

mit hervorragenden optischen Eigenschaften, insbesondere mit hoher Brillanz, hoher Helligkeit und besonders starken Farbflop, lieferten, in denen die Effektpigmente, insbesondere die blättchenförmigen Effektpigmente, einen besonders hohen Grad der Ausrichtung parallel zur Oberfläche der erfindungsgemäßen Beschichtungen aufwiesen. Vor allem aber überraschte, dass die erfindungsgemäßen Beschichtungen die Automobilqualität aufwiesen und daher für die Lackierung von Automobilen, insbesondere von Automobilen der Oberklasse, geeignet waren.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe bestehen aus den beiden Bestandteilen (A) und (B).

Bei dem Bestandteil (A) handelt es sich um blättchenförmige Partikel (A) mit einem Verhältnis von laminaem Durchmesser D zur Schichtdicke d von $D : d = 100 : 1$ bis $10 : 1$, insbesondere $80 : 1$ bis $20 : 1$, enthaltend mindestens ein blättchenförmiges Effektpigment in vollständiger oder nahezu vollständiger paralleler Ausrichtung zur Oberfläche der blättchenförmigen Partikel (A).

Anzahl und Art der Effektpigmente richten sich nach dem optischen Effekt, der eingestellt werden soll. Dabei kann es sich um einen Metallic-Effekt, einen Perlglanz-Effekt oder einen sehr starken Farbflop, beispielsweise von Rot nach Blau oder von Grün nach Gold, handeln. Die optischen Effekte können auch miteinander kombiniert werden.

Vorzugsweise werden die blättchenförmigen Effektpigmente aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumpigmenten, Goldbronzen, feuergefärbten Bronzen, Eisenoxid-Aluminium-Pigmenten, Fischsilber, basischem Bleicarbonat, Bismutoxidchlorid, Metalloxid-Glimmer-Pigmenten, Interferenzpigmenten, die einen starken Farbflop zeigen

(OVP), mikronisiertem Titandioxid, blättchenförmigem Graphit, blättchenförmigem Eisenoxid und flüssigkristallinen Pigmenten, ausgewählt. Diese Effektpigmente sind üblich und bekannt und werden beispielsweise in Römpp-Online, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 2002, »Effektpigmente«, oder den Patentanmeldungen und Patenten DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 39 30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0 283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US 4,828,826 A 1, US 5,244,649 A 1, US 5,059,245 A 1 oder US 5,171,363 A 1 beschrieben.

Die Teilchengröße der blättchenförmigen Effektpigmente, ermittelt mit der Laserbeugungsmethode, kann ebenfalls sehr breit variieren. Vorzugsweise enthalten sie keinen oder nur einen sehr geringen Anteil an Feinststaub, d. h. Teilchen einer Teilchengröße $< 5 \mu\text{m}$. Bevorzugt enthalten sie höchstens 10% an Teilchen einer Teilchengröße $> 100 \mu\text{m}$. Insbesondere liegt ihre mittlere Teilchengröße bei 5 bis $50 \mu\text{m}$. Unter mittlerer Teilchengröße wird der nach der Laserbeugungsmethode ermittelte 50%-Medianwert verstanden, d.h., 50% der Teilchen haben einen Teilchendurchmesser \leq dem Medianwert und 50% der Teilchen einen Teilchendurchmesser \geq dem Medianwert.

Vorzugsweise liegt die Partikelgröße der blättchenförmigen Partikel (A) laminar bei 50 bis $300 \mu\text{m}$, bevorzugt 60 bis $250 \mu\text{m}$ und insbesondere 80 bis $200 \mu\text{m}$. Vorzugsweise sind die blättchenförmigen Partikel (A) 1 bis $50 \mu\text{m}$, insbesondere 1 bis $20 \mu\text{m}$ dick.

Der Gehalt der blättchenförmigen Partikel (A) an den blättchenförmigen Effektpigmenten kann sehr breit variieren und richtet insbesondere nach der Dispergierbarkeit und dem Deckvermögen der Effektpigmente und der Intensität der optischen Effekte, die eingestellt werden soll. Vorzugsweise

liegt der Gehalt bei 0,1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% und insbesondere 1 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf (A).

Die blättchenförmigen Partikel (A) enthalten mindestens ein, insbesondere ein, transparentes, insbesondere klares, oligomeres und/oder polymeres Bindemittel. Zu der Bedeutung der Eigenschaften »polymer« und »oligomer« wird auf die deutsche Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 5, Absatz [0065], verwiesen.

Vorzugsweise werden die Bindemittel aus der Gruppe, bestehend aus

- physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, thermoplastischen, homopolymeren Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen;
- physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, thermoplastischen, statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und/oder kammartig aufgebauten, copolymeren Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen,
- physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, thermoplastischen Homopolymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren und
- physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und/oder kammartig aufgebauten Copolymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren,

ausgewählt.

Unter aktinischer Strahlung wird hier und im Folgenden elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Betastrahlung, Protonenstrahlung, Neutronenstrahlung oder Alphastrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

Geeignete thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel sind üblich und bekannt und werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 5, Absatz [0067], bis Seite 10, Absatz [0100], beschrieben.

Geeignete physikalisch härtbare Bindemittel sind ebenfalls üblich und bekannt und werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 101 20 770 A 1, Spalte 11, Absatz [0082], bis Spalte 13, Absatz [0095], beschrieben.

Selbstverständlich werden stets Bindemittel ausgewählt, die mit den jeweils verwendeten blättchenförmigen Effektpigmenten keine unerwünschten Wechselwirkungen, insbesondere keine Zersetzungsreaktionen, eingehen.

Es ist von Vorteil, wenn die Bindemittel mit den nachstehend beschriebenen Bindemitteln der Partikel (B) verträglich sind. Es ist außerdem von Vorteil, wenn die Bindemittel einen Brechungsindex wie die Bindemittel der Partikel (B) aufweisen. Des Weiteren ist es von Vorteil, wenn die Bindemittel einen Schmelzpunkt oder einen Schmelzbereich haben, der mindestens 10 °C unterhalb des Schmelzpunkts oder des

Schmelzbereichs der Bindemittel der Partikel (B) liegt (vgl. hierzu die deutsche Patentanmeldung DE 100 27 267 A 1, Seite 4, Absätze [0034] bis [0036], [0040] und [0041]). Nicht zuletzt ist es von Vorteil, wenn die Mindestfilmbildetemperatur der Bindemittel mindestens 0 °C, bevorzugt mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 15, ganz besonders bevorzugt mindestens 20 und insbesondere mindestens 25 °C beträgt. Die Mindestfilmbildetemperatur kann ermittelt werden, indem eine wäßrige Dispersion des Bindemittels mittels einer Rakel auf eine Glasplatte aufgezogen oder ein feinverteiltes Bindemittelpulver auf eine Glasplatte appliziert und auf einem Gradientenofen erwärmt wird. Die Temperatur, bei der die pulverförmige Schicht verfilmt, wird als Mindestfilmbildetemperatur bezeichnet. Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Mindestfilmbildetemperatur«, Seite 391, verwiesen.

Die blättchenförmigen Partikel (A) können noch mindestens einen Zusatzstoff in üblichen und bekannten Mengen enthalten. Vorzugsweise werden die Zusatzstoffe aus der Gruppe, bestehend aus üblichen und bekannten Bestandteilen von Pulverlacken, ausgewählt. Beispiele geeigneter Zusatzstoffe dieser Art sind Vernetzungsmittel, Additive und farbgebende Pigmente, Füllstoffe und Farbstoffe, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 4, Absätze [0046] bis [0050], Seite 5, Absatz [0053] und Seite 11, Absatz [0103] bis Seite 12, Absatz [0107], beschrieben werden.

Die blättchenförmigen Partikel (A) können noch mindestens eine, insbesondere eine, transparente, insbesondere optisch klare, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren herstellbare Schicht umfassen. Beispiele für gerichtete Applikationsverfahren sind Gieß-, Rakel-, Walz- oder Extrusionsbeschichtungsverfahren. Vorzugsweise ist die transparente Schicht 1 bis 30 µm, insbesondere 1 bis 20 µm, dick.

Bevorzugt werden die Dicke der transparenten Schicht und die Dicke der die blättchenförmigen Effektpigmente enthaltenden Schicht der blättchenförmigen Partikel (A) so gewählt, dass eine Gesamtschichtdicke von 50 µm, insbesondere 20 µm, nicht überschritten wird.

Die transparente Schicht enthält mindestens eines der vorstehend beschriebenen, oligomeren und/oder polymeren Bindemittel oder sie besteht hieraus. Außerdem kann sie die vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe, ausgenommen deckende Pigmente, enthalten. Sie kann, für sich selbst gesehen, physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung, insbesondere physikalisch, gehärtet sein.

Die blättchenförmigen Partikel (A), bzw. die Matrices, worin die blättchenförmigen Effektpigmente eingebettet sind, können physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet sein. Vorzugsweise sind sie physikalisch gehärtet.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe bestehen außerdem aus dem Bestandteil (B).

Bei dem Bestandteil (B) handelt es sich um von blättchenförmigen Effektpigmenten freie, transparente, insbesondere optisch klare, dimensionsstabile, nicht blättchenförmige Partikel oder um blättchenförmige Partikel mit einem Verhältnis von laminarem Durchmesser D zur Schichtdicke d von $D : d < 10 : 1$, insbesondere $< 5 : 1$.

»Dimensionsstabil« bedeutet, dass die transparenten, dimensionsstabilen Partikel unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Lagerung unter Anwendung von pulverförmigen Beschichtungsstoffen, insbesondere

Pulverlacken, wenn überhaupt, nur geringfügig agglomerieren und/oder in kleinere Teilchen zerfallen und auch unter dem Einfluss von Scherkräften im wesentlichen ihre ursprüngliche Form bewahren.

Vorzugsweise sind die transparenten, dimensionsstabilen Partikel (B) im wesentlichen kugelförmig oder kugelförmig.

»Im wesentlichen kugelförmig« bedeutet, dass die betreffenden transparenten, dimensionsstabilen Partikel (B) angenähert eine mehr oder weniger regelmäßige Kugelgestalt aufweisen und beispielsweise würfelförmig, eiförmig oder zylinderförmig sind. Dabei können sie eine unregelmäßige Oberfläche aufweisen. Transparente, dimensionsstabile Partikel (B) dieser Art entstehen vor allem bei dem Zerkleinern von groben Granulaten in Mahlaggregaten, wie dies üblicherweise bei der Herstellung von Pulverklarlacken durchgeführt wird.

»Kugelförmig« bedeutet, dass die betreffenden transparenten, dimensionsstabilen Partikel (B) Kugelgestalt mit einer im wesentlichen glatten Oberfläche aufweisen. Transparente, dimensionsstabile Partikel (B) dieser Art entstehen vor allem bei der Herstellung der Partikel (B) mit Hilfe von Dispergierv Verfahren (vgl. z. B. das europäische Patent EP 0 960 152 B 1).

Die Teilchengröße der dimensionsstabilen Partikel (B) kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach dem Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe. Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße, wie vorstehend definiert, bei 20 bis 500 μm , bevorzugt 20 bis 250 μm , und insbesondere bei 20 bis 100 μm . Besonders bevorzugt werden enge Teilchengrößenverteilungen eingestellt, wie sie beispielsweise in den europäischen Patenten EP 0 666 779 B 1 oder EP 0 960 152 B 1 beschrieben werden.

Die transparenten, dimensionsstabilen Partikel (B) können physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sein (vgl. hierzu auch die deutsche Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 5, Absätze [0060] bis [0063]). Vorzugsweise sind sie physikalisch oder thermisch härtbar. Sie können die stofflichen Zusammensetzungen aufweisen, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 5, Absatz [0064], bis Seite 12, Absatz [0107], beschrieben werden. Sie können auch die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 4, Absätze [0046] bis [0050], und Seite 5, Absatz [0053], beschriebenen Pigmente, Füllstoffe und Farbstoffe enthalten, sofern diese nicht deckend sind.

Das Mischungsverhältniss von blättchenförmigen Partikeln (A) zu transparenten, insbesondere optisch klaren, dimensionsstabilen, Partikeln (B) kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach dem Gehalt an blättchenförmigen Effektpigmenten, die die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen haben sollen. Vorzugsweise liegt das Mischungsverhältniss bei 1 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 1,5 bis 1 : 5.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können mit Hilfe der unterschiedlichsten Verfahren hergestellt werden. Vorzugsweise werden sie mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im Verfahrensschritt (I) mindestens eines der vorstehend beschriebenen, blättchenförmigen Effektpigmente in der wässrigen und/oder organischen Lösung mindestens eines der vorstehend beschriebenen, polymeren und/oder oligomeren Bindemittel dispergiert.

Beispiele geeigneter organischer Lösemittel sind aus D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373, bekannt.

Bevorzugt werden organische Lösemittel eingesetzt, die keine störenden Wechselwirkungen mit den Bestandteilen der resultierenden Dispersionen (I) eingehen, insbesondere die Effektpigmente nicht schädigen, ein hohes Lösevermögen für die Bindemittel sowie für gegebenenfalls vorhandene weitere Bestandteile der Dispersionen (I), wie beispielsweise die vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe, beispielsweise übliche und bekannte Vernetzungsmittel für thermisch härtbare Bindemittel, haben sowie unter praxisgerechten Trocknungsbedingungen leicht verdampfen. Der Fachmann kann daher geeignete organische Lösemittel leicht anhand ihres bekannten Lösevermögens und ihrer Reaktivität auswählen. Beispiele besonders gut geeigneter organischer Lösemittel werden in der deutschen Patentanmeldung DE 100 57 165 A 1, Seite 6, Absatz [0056], beschrieben.

Der Festkörpergehalt der Dispersionen (I) kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem nach der Löslichkeit der Bindemittel in Wasser und/oder organischen Lösemitteln sowie der Dispergierbarkeit der jeweils eingesetzten Effektpigmente. Auch das Effektpigment/Bindemittel-Verhältnis kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem nach der Dispergierfähigkeit der Bindemittel für die jeweils eingesetzten Effektpigmente. Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Dispersionen (I) bei 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Dispersion (I). Vorzugsweise liegt das Pigment/Bindemittel-Verhältnis bei 1 : 100 bis 1 : 1, insbesondere 1 : 50 bis 1 : 2. Vorzugsweise liegt der Gehalt der Dispersionen (I) an

Effektpigmenten bei 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Dispersion (I).

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Dispersion (I) im Verfahrensschritt (II) in einer ersten Alternative (II.1) mit Hilfe eines gerichteten Applikationsverfahrens, durch das eine Ausrichtung der Effektpigmente in eine bestimmte Vorzugsrichtung erzeugt wird, auf einen temporären Träger appliziert. Geeignete gerichtete Applikationsverfahren werden vorstehend beschrieben.

In einer zweiten Alternative (II.1) wird die Dispersion (I) mit Hilfe eines ungerichteten Applikationsverfahrens, durch das keine Ausrichtung der Effektpigmente in eine bestimmte Vorzugsrichtung erzeugt wird, auf eine auf dem temporären Träger befindliche, transparente, insbesondere optisch klare, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren hergestellte Schicht appliziert.

Beispiele für ungerichtete Applikationsverfahren sind Spritzapplikationsverfahren.

Vorzugsweise sind die temporären Träger aus Kunststoff, Metall oder Glas aufgebaut. Bevorzugt weisen sie eine glatte Oberfläche mit antihaftenden Eigenschaften auf.

Die transparenten, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren aufgetragenen Schichten können die unterschiedlichsten stofflichen Zusammensetzungen haben. Beispielsweise können sie aus den vorstehend beschriebenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln bestehen. Sie können aber auch die Zusammensetzungen von Pulverlacken haben, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 5, Absatz [0064], bis Seite 12,

Absatz [0107], beschrieben werden, nur dass sie keine deckenden Pigmente enthalten. Sie können physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sein. Vorzugsweise sind sie 1 bis 30 μm dick.

Vorzugsweise werden im Verfahrensschritt (II) bei der Alternative (II.1) die Schichten (II.1) in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach dem Trocknen oder dem Trocknen und der Härtung, bevorzugt mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Härtungsmethoden, insbesondere durch Trocknen und physikalische Härtung, der Schichten (II.1) im Verfahrensschritt (III) eine Trockenschichtdicke von 1 bis 50 μm , insbesondere 1 bis 20 μm , resultiert.

Vorzugsweise werden im Verfahrensschritt (II) bei der Alternative (II.2) die Schichten (II.2) in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach dem Trocknen oder dem Trocknen und der Härtung, bevorzugt mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Härtungsmethoden, insbesondere durch Trocknen und physikalische Härtung, der Schichten (II.2) im Verfahrensschritt (III) eine Trockenschichtdicke von 1 bis 49 μm , insbesondere 1 bis 20 μm , resultiert. Bevorzugt wird die Trockenschichtdicke der Schichten (II.2) so gewählt, dass zusammen mit der transparenten Schicht eine Gesamtschichtdicke von 2 bis 50 μm , insbesondere 2 bis 20 μm , resultiert.

Im Verfahrensschritt (IV) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die im Verfahrensschritt (III) resultierenden Schichten (III) für sich alleine [Alternative (II.1)] oder i. V. m. der transparenten, insbesondere optisch klaren, Beschichtung [Alternative (II.2)] von dem temporären Träger abgelöst. Vorzugsweise geschieht dies durch Ultraschall oder durch mechanische Einwirkung, insbesondere durch Einwirkung eines scharfen Flüssigkeitstrahls, wobei darauf zu achten ist, dass die eingesetzten

Flüssigkeiten nicht die Schichten (III) wieder auflösen. Bei der Ablösung der Schichten (III) von dem temporären Trägern resultieren die blättchenförmigen Teile (IV).

Im Verfahrensschritt (V) werden die blättchenförmigen Teile (IV) zerkleinert und nach der Partikelgröße klassiert. Hierzu können die auf dem Gebiet der pulverförmigen Beschichtungsstoffe üblichen und bekannten Mahlaggregate und Sichtungsvorrichtungen verwendet werden. Die resultierenden blättchenförmigen Partikel (A) haben generell eine Partikelgröße, die größer ist als die des darin enthaltenen blättchenförmigen Effektpigments. Die in den blättchenförmigen Partikeln (A) enthaltenen blättchenförmigen Effektpigmente sind vollständig oder nahezu vollständig parallel zur Oberfläche der Partikel (A) ausgerichtet.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe werden die blättchenförmigen Partikel (A) im Verfahrensschritt (VI) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit den vorstehend beschriebenen, transparenten, insbesondere optisch klaren, dimensionsstabilen, pulverförmigen Partikeln (B) vermischt. Vorzugsweise werden die vorstehend beschriebenen Mischungsverhältnisse angewandt. Methodisch bietet das Vermischen von (A) und (B) keine Besonderheiten, sondern es werden die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen zum trockenen Vermischen von pulverförmigen Stoffen angewandt.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe in besonders einfacher und hervorragend reproduzierbarer Weise.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe lassen sich mit Hilfe der üblichen und bekannten Applikationsverfahren für Pulverlacke, wie sie beispielsweise in der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben

AG, »Pulverlacke«, 1990, oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG, »Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen«, Januar 2000, beschrieben wird, hervorragend weiter verarbeiten. Nach ihrer Applikation können sie in einfacher Weise physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung, insbesondere physikalisch oder thermisch, gehärtet werden, wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 15, Absätze [0140] bis [0148] beschrieben wird.

Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe hervorragend für die Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Beschichtungen auf Substraten, insbesondere von einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen, geeignet.

Es ist ein ganz besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, dass sie insbesondere für die Beschichtung von Substraten, wie Karosserien von Fortbewegungsmitteln, inklusive Fluggeräte, Wasserfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, sowie Teilen hiervon, Bauwerke im Innen- und Außenbereich sowie Teilen hiervon, Möbel, Fenster, Türen, industrielle Kleinteile, Coils, Container, Emballagen, weiße Ware, Folien, optische Bauteile, elektrotechnische Bauteile, mechanische Bauteile oder Glashohlkörper, sind.

Wegen der vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe haben die erfindungsgemäßen Beschichtungen herausragende optische Eigenschaften, insbesondere was die Brillanz, die Helligkeit und den Farbenflop betrifft. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen die Automobilqualität auf und können deshalb auch für die Lackierung von Automobilen der Oberklasse eingesetzt werden.

Beispiele und Vergleichsversuche

Beispiel 1

Die Herstellung von blättchenförmigen Partikeln (A)

20 Gewichtsteile eines blättchenförmigen Aluminiumeffektpigments (Alphate ® 7670 NS der Firma Toyal; berechnet auf den Festkörpergehalt) wurden in einer Lösung aus 80 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylat der Bezeichnung Plexiglas ® Formmasse 8N glasklar (Firma Röhm GmbH & Co. KG) und 320 Gewichtsteilen Aceton in einem Dissolver während zehn Minuten schonend dispergiert. Die resultierende Dispersion wurde in einer Präzisionsbeschichtungsanlage mit einem Messergießer auf ein Substrat aus Polyethylenterephthalat appliziert. Dabei wurde der Spalt Substrat/Gießlineal auf 60 µm eingestellt. Die applizierte Schicht wurde in der Anlage bei 80 °C getrocknet. Bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 30 m/Minute wurde eine Schicht einer Dicke d von $5 \pm 0,2$ µm erhalten. In der Schicht waren die blättchenförmigen Aluminiumeffektpigmente vollständig parallel zur Oberfläche angeordnet.

Die Schicht wurde mittels eines scharfen Wasserstrahls in einer kontinuierlich laufenden Anlage entschichtet. Das resultierende Gemisch aus Wasser und blättchenförmigen Teilen wurde abgenutscht und während zwölf Stunden bei 80 °C getrocknet. Anschließend wurden die blättchenförmigen Teile in einer Schneidemühle gemahlen, und es wurden die blättchenförmigen Partikel (A) eines laminaren Durchmessers D von 90 bis 180 µm zur weiteren Verwendung abgetrennt.

Beispiel 2

Die Herstellung eines Beschichtungsstoffs aus den Bestandteilen (A) und (B)

Es wurden 32,5 Gewichtsteile der blättchenförmigen Partikel (B) des Beispiels 1 mit 67,5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Pulverklarlack auf der Basis von Methacrylatcopolymerisaten trocken vermischt. Der resultierende Beschichtungsstoff war hervorragend für die Herstellung von effektgebenden Lackierungen geeignet.

Beispiel 3 und Vergleichsversuch V 1

Die Herstellung von effektgebenden Lackierungen

Für das Beispiel 3 wurde der Beschichtungsstoff des Beispiels 2 verwendet.

Für den Vergleichsversuch V 1 wurde ein nach dem üblichen und bekannten Standard-Bonding-Verfahren hergestellter, mit dem Aluminiumeffektpigment pigmentierter Pulverlack (Stabil ® 7608 der Firma Benda-Lutz) verwendet.

Die Beschichtungsstoffe enthielten jeweils die gleiche Menge an Aluminiumeffektpigment. Sie wurden elektrostatisch auf Prüfbleche appliziert und eingebrannt, sodass jeweils die gleiche Schichtdicke resultierte. Die Helligkeit L^* wurde mit dem Messgerät Byk ® Colorview unter Verwendung der Lichtarten D65/TL und 84/A gemessen und nach CIELAB ausgewertet. Bei der Beschichtung des Beispiels 3 resultierte eine Helligkeit L^* von 71,5, die wesentlich höher war als die Helligkeit L^* von 57 der Beschichtung des Vergleichsversuchs V 1.

Patentansprüche

1. Pulverförmige Beschichtungsstoffe, bestehend aus
 - (A) blättchenförmigen Partikeln mit einem Verhältnis von laminarem Durchmesser D zur Schichtdicke d von $D : d = 100 : 1$ bis $10 : 1$, enthaltend mindestens ein blättchenförmiges Effektpigment in vollständiger oder nahezu vollständiger paralleler Ausrichtung zur Oberfläche der blättchenförmigen Partikel, und
 - (B) von blättchenförmigen Effektpigmenten freien, transparenten, dimensionsstabilen, nicht blättchenförmigen Partikeln oder blättchenförmigen Partikeln mit einem Verhältnis von laminarem Durchmesser D zur Schichtdicke d von $D : d < 10 : 1$.
2. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischungsverhältniss von (A) zu (B) bei $1 : 1$ bis $1 : 10$ liegt.
3. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße der blättchenförmigen Partikel (A) laminar bei 50 bis 300 μm liegt.
4. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die blättchenförmigen Partikel (A) 1 bis 50 μm dick sind.
5. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die blättchenförmigen Effektpigmente aus

der Gruppe, bestehend aus Aluminiumpigmenten, Goldbronzen, feuergefärbten Bronzen, Eisenoxid-Aluminium-Pigmenten, Fischsilber, basischem Bleicarbonat, Bismutoxidchlorid, Metalloxid-Glimmer-Pigmenten, Interferenzpigmenten, die einen starken Farbflop zeigen, mikronisiertem Titandioxid, blättchenförmigem Graphit, blättchenförmigem Eisenoxid und flüssigkristallinen Pigmenten, ausgewählt sind.

6. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1, dadurch gekennzeichnet, dass die plättchenförmigen Partikel (A) mindestens ein oligomeres und/oder polymeres Bindemittel enthalten.
7. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomeren und polymeren Bindemittel aus der Gruppe, bestehend aus
 - physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, thermoplastischen, homopolymeren Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen;
 - physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, thermoplastischen, statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und/oder kammartig aufgebauten, copolymeren Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen,
 - physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren,

thermoplastischen Homopolymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren und

- physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und/oder kammartig aufgebauten Copolymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren,

ausgewählt sind.

8. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel (A) mindestens einen Zusatzstoff enthalten.
9. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel (A) mindestens eine transparente, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren herstellbare Schicht umfassen.
10. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die transparente, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren herstellbare, transparente Schicht 1 bis 30 μm dick ist.
11. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die transparente, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren herstellbare, transparente Schicht ein oligomeres und/oder polymeres Bindemittel enthält oder hieraus besteht.

12. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel (B) im wesentlichen kugelförmig oder kugelförmig sind.
13. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel (B) optisch klar sind.
14. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel (B) physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind.
15. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel (B) eine mittlere Teilchengröße von 20 bis 500 µm haben.
16. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Beschichtungsstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - (I) mindestens ein blättchenförmiges Effektpigment in der wässrigen und/oder organischen Lösung mindestens eines polymeren und/oder oligomeren Bindemittels dispergiert und
 - (II) die resultierende Dispersion (I)
 - (II.1) mit Hilfe eines gerichteten Applikationsverfahrens, durch das eine Ausrichtung der Effektpigmente in eine bestimmte Vorzugsrichtung erzeugt wird, auf einen temporären Träger appliziert oder

- (II.2) mit Hilfe eines ungerichteten Applikationsverfahrens, durch das keine Ausrichtung der Effektpigmente in eine bestimmte Vorzugsrichtung erzeugt wird, auf eine auf dem temporären Träger befindliche, transparente, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren hergestellte Schicht appliziert und
- (III) die resultierende Schicht (II.1) oder (II.2) trocknet oder trocknet und härtet,
- (IV) die resultierende Schicht (III) für sich alleine oder in Verbindung mit der transparenten Schicht in der Form von blättchenförmigen Teilen von dem temporären Träger ablöst,
- (V) die resultierenden blättchenförmigen Teile (IV) zerkleinert und klassiert, sodass die blättchenförmigen Partikel (A) resultieren, und
- (VI) die blättchenförmigen Partikel (A) mit den Partikeln (B) vermischt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das gerichtete Applikationsverfahren ein Gieß-, Rakel-, Walz- oder Extrusionsbeschichtungsverfahren ist.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das ungerichtete Applikationsverfahren ein Spritzapplikationsverfahren ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Trockenschichtdicke der getrockneten oder getrockneten und gehärteten Schichten (II.1) bei 1 bis 50 μm und die Trockenschichtdicke der getrockneten oder getrockneten und gehärteten Schichten (II.2) bei 1 bis 49 μm liegen.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der auf dem temporären Träger befindlichen, transparenten, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren hergestellten Schicht bei 1 bis 30 μm liegt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der temporäre Träger aus Kunststoff, Metall oder Glas aufgebaut ist.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (III) getrocknet und physikalisch gehärtet wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die blättchenförmigen Teile (IV) mechanisch von dem temporären Träger abgelöst werden.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die mechanische Ablösung durch eine Bestrahlung mit einem Flüssigkeitstrahl oder durch Ultraschall bewerkstelligt wird.
25. Verwendung der pulverförmigen Beschichtungsstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 und der mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 16 bis 24 hergestellten, pulverförmigen

Beschichtungsstoffe für die Herstellung farb- und/oder
effektgebender Beschichtungen auf Substraten.

26. Verwendung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen einschichtige oder mehrschichtige Lackierungen sind.
27. Verwendung nach Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate Karosserien von Fortbewegungsmittel oder Teile hiervon, Bauwerke, Möbel, Fenster, Türen, industrielle Kleinteile, Coils, Container, Emballagen, weiße Ware, Folien, optische Bauteile, elektrotechnische Bauteile, mechanische Bauteile oder Glashohlkörper sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D5/03 C08J3/12 C08J3/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C08J C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 27 293 A (BASF COATINGS AG) 13 December 2001 (2001-12-13) paragraph '0014! - paragraph '0017! paragraph '0025! paragraph '0031! paragraph '0046! paragraph '0049! - paragraph '0052! paragraph '0070! paragraph '0112! example 1	1,2,5-15
A	WO 01/88044 A (MERCK PATENT GMBH ; ALBRECHT THOMAS (DE); ANSELMANN RALF (DE); RODRIGU) 22 November 2001 (2001-11-22) page 10, line 4 - line 25 page 11, line 28 - page 12, line 7 claims 1,6,7; figure 1	1,16,25
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

18 January 2005

Date of mailing of the International search report

02/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Matthijssen, J-J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052307

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 02/36693 A (WEINTZ HANS JOACHIM ; WEBER DIETER (DE); BASF COATINGS AG (DE)) 10 May 2002 (2002-05-10) page 6, line 1 - line 4 page 9, line 10 - line 12 page 16, line 14 - line 25 page 17, line 24 - line 27 page 19, line 27 - line 29</p>	1,2,5-8, 12-14
A	<p>WO 02/088261 A (MAUSS MICHAEL ; BAYER ROBERT (DE); ETZRODT GUENTER (DE); PIONTEK SUSAN) 7 November 2002 (2002-11-07) cited in the application claim 1 & DE 101 20 770 A (BASF COATINGS AG) 7 November 2002 (2002-11-07)</p>	1,3
P,X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2004 175813 A (TOYO ALUMINIUM KK), 24 June 2004 (2004-06-24) abstract</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/052307

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10027293	A	13-12-2001	DE 10027293 A1	13-12-2001
WO 0188044	A	22-11-2001	DE 10024466 A1	22-11-2001
			AU 5632001 A	26-11-2001
			CA 2408990 A1	15-11-2002
			CN 1443223 T	17-09-2003
			WO 0188044 A1	22-11-2001
			EP 1285031 A1	26-02-2003
			JP 2003533579 T	11-11-2003
			US 2003116062 A1	26-06-2003
WO 0236693	A	10-05-2002	DE 10053931 A1	16-05-2002
			AU 2790202 A	15-05-2002
			WO 0236693 A2	10-05-2002
			EP 1330497 A2	30-07-2003
			JP 2004513206 T	30-04-2004
WO 02088261	A	07-11-2002	DE 10120770 A1	07-11-2002
			WO 02088261 A1	07-11-2002
			EP 1419204 A1	19-05-2004
DE 10120770	A	07-11-2002	DE 10120770 A1	07-11-2002
			WO 02088261 A1	07-11-2002
			EP 1419204 A1	19-05-2004
JP 2004175813	A	24-06-2004	WO 2004048488 A1	10-06-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/052307

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09D5/03 C08J3/12 C08J3/21		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09D C08J C09C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 27 293 A (BASF COATINGS AG) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) Absatz '0014! - Absatz '0017! Absatz '0025! Absatz '0031! Absatz '0046! Absatz '0049! - Absatz '0052! Absatz '0070! Absatz '0112! Beispiel 1	1,2,5-15
A	WO 01/88044 A (MERCK PATENT GMBH ; ALBRECHT THOMAS (DE); ANSELMANN RALF (DE); RODRIGU) 22. November 2001 (2001-11-22) Seite 10, Zeile 4 - Zeile 25 Seite 11, Zeile 28 - Seite 12, Zeile 7 Ansprüche 1,6,7; Abbildung 1	1,16,25
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besonders Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. Januar 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 02/02/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Matthijssen, J-J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052307

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 02/36693 A (WEINTZ HANS JOACHIM ; WEBER DIETER (DE); BASF COATINGS AG (DE)) 10. Mai 2002 (2002-05-10) Seite 6, Zeile 1 - Zeile 4 Seite 9, Zeile 10 - Zeile 12 Seite 16, Zeile 14 - Zeile 25 Seite 17, Zeile 24 - Zeile 27 Seite 19, Zeile 27 - Zeile 29</p>	1,2,5-8, 12-14
A	<p>WO 02/088261 A (MAUSS MICHAEL ; BAYER ROBERT (DE); ETZRODT GUENTER (DE); PIONTEK SUSAN) 7. November 2002 (2002-11-07) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 & DE 101 20 770 A (BASF COATINGS AG) 7. November 2002 (2002-11-07)</p>	1,3
P,X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) & JP 2004 175813 A (TOYO ALUMINIUM KK), 24. Juni 2004 (2004-06-24) Zusammenfassung</p>	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052307

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10027293	A	13-12-2001	DE	10027293 A1		13-12-2001
WO 0188044	A	22-11-2001	DE	10024466 A1		22-11-2001
			AU	5632001 A		26-11-2001
			CA	2408990 A1		15-11-2002
			CN	1443223 T		17-09-2003
			WO	0188044 A1		22-11-2001
			EP	1285031 A1		26-02-2003
			JP	2003533579 T		11-11-2003
			US	2003116062 A1		26-06-2003
WO 0236693	A	10-05-2002	DE	10053931 A1		16-05-2002
			AU	2790202 A		15-05-2002
			WO	0236693 A2		10-05-2002
			EP	1330497 A2		30-07-2003
			JP	2004513206 T		30-04-2004
WO 02088261	A	07-11-2002	DE	10120770 A1		07-11-2002
			WO	02088261 A1		07-11-2002
			EP	1419204 A1		19-05-2004
DE 10120770	A	07-11-2002	DE	10120770 A1		07-11-2002
			WO	02088261 A1		07-11-2002
			EP	1419204 A1		19-05-2004
JP 2004175813	A	24-06-2004	WO	2004048488 A1		10-06-2004